

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-044968

(43)Date of publication of application : 16.02.1999

(51)Int.Cl.

G03G 9/087

G03G 9/08

(21)Application number : 09-200549

(71)Applicant : TOMOEGAWA PAPER CO LTD

(22)Date of filing : 25.07.1997

(72)Inventor : SUWA YOSHIHITO
SATO KAZUHIRO
MORIYA YUICHI

(54) NONMAGNETIC ONE-COMPONENT TONER, IMAGE FORMING METHOD AND IMAGE OUTPUT DEVICE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To ensure high glossiness (smoothness) of a fixed image, to suppress the fusion of a toner on a blade, etc., and to form an image less liable to the deterioration of image quality.

SOLUTION: The nonmagnetic one-component toner comprises toner particles contg. polyester resin synthesized using an ethylene oxide adduct of bisphenol A and a propylene oxide adduct of bisphenol A. The ratio of the wt. average mol.wt. (Mw) of the polyester resin to the number average mol.wt. (Mn) is ≤ 8 and the Mw is 6,000-15,000. Hydrophobic silica having 20-50 m²/g specific surface area and hydrophobic silica having 170-230 m²/g specific surface area have been stuck to the surfaces of the toner particles. The coating weight of the hydrophobic silica having smaller specific surface area is larger than that of the hydrophobic silica having larger specific surface area.

【物件名】

刊行物 4

刊行物 4

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-44968

(43) 公開日 平成11年(1999) 2月16日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

G 0 3 G 9/087

G 0 3 G 9/08

3 3 1

9/08

3 7 5

【添付書類】

11  062

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願平9-200549

(22) 出願日 平成9年(1997) 7月25日

(71) 出願人 000153591

株式会社巴川製紙所

東京都中央区京橋1丁目5番15号

(72) 発明者 藤助 義仁

静岡県静岡市用宗巴町3番1号 株式会社

巴川製紙所化成品事業部内

(72) 発明者 佐藤 和弘

静岡県静岡市用宗巴町3番1号 株式会社

巴川製紙所化成品事業部内

(72) 発明者 守屋 祐一

静岡県静岡市用宗巴町3番1号 株式会社

巴川製紙所化成品事業部内

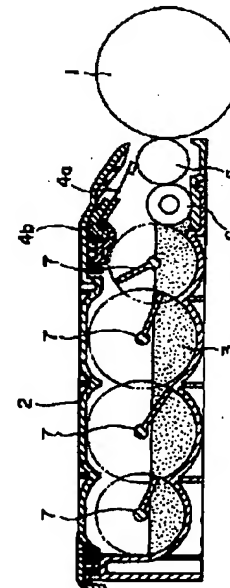
(74) 代理人 弁理士 志賀 正武 (外12名)

(54) 【発明の名称】 非磁性一成分トナー、画像形成方法および画像出力装置

(57) 【要約】

【課題】 定着画像の光沢性（平滑性）が高く、ブレード等へのトナー融着が生じにくく、画質劣化が少ない画像を形成する。

【解決手段】 ポリエステル樹脂を含有するトナー粒子からなる。ポリエステル樹脂は、ビスフェノールAのエチレンオキサイド付加物及びビスフェノールAのプロピレンオキサイド付加物を用いて合成されている。ポリエステル樹脂の重量平均分子量（Mw）/数平均粒子径（Mn）は8以下でかつMwは6000～15000である。トナー粒子の表面には、比表面積が互いに異なる2種類の疎水性シリカが付着している。比表面積はそれぞれ20～50m²/gおよび170～230m²/gである。比表面積の小さい疎水性シリカの付着量は、比表面積の大きな疎水性シリカの付着量より多い。



(2)

特開平11-044968

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリエステル樹脂を含有するトナー粒子を有する非磁性一成分トナーであって、前記ポリエステル樹脂は、ビスフェノールAのエチレンオキサイド付加物及びビスフェノールAのプロピレンオキサイド付加物を用いて合成されたものであり、前記ポリエステル樹脂の重量平均分子量(Mw)/数平均粒子径(Mn)は8以下であつ前記重量平均分子量(Mw)は6000~15000であり、前記トナー粒子の表面には、比表面積が互いに異なる2種類の疎水性シリカが付着しており、前記2種類の疎水性シリカの比表面積はそれぞれ20~50m²/gおよび170~230m²/gであり、前記比表面積の小さい疎水性シリカの付着量は、前記比表面積の大きな疎水性シリカの付着量より多いことを特徴とする非磁性一成分トナー。

【請求項2】 現像ロールにトナー層厚規制部材を圧接することによりトナー層の厚みを規定する現像部を有し、かつ、前記現像ロールと感光体ドラムとが接触している形式の画像出力装置用であることを特徴とする請求項1記載の非磁性一成分トナー。

【請求項3】 前記ポリエステル樹脂の酸価は8~20mg KOH/gであることを特徴とする請求項1または2記載の非磁性一成分トナー。

【請求項4】 前記比表面積が相対的に小さい疎水性シリカの嵩密度は150~220g/l、前記比表面積が相対的に大きい疎水性シリカの嵩密度は60~100g/lであることを特徴とする請求項1~3のいずれかに記載の非磁性一成分トナー。

【請求項5】 感光体と、この感光体にトナーを供給するための現像ロールと、この現像ロールにトナーが接触する状態でトナーを保持するトナー保持部と、前記現像ロールに当接されることにより現像ロールに付着するトナー層の厚さを規定するためのトナー層厚規制部材とを具備する画像出力装置であって、前記トナーは、ポリエステル樹脂を含有するトナー粒子を有する非磁性一成分トナーであって、前記ポリエステル樹脂は、ビスフェノールAのエチレンオキサイド付加物及びビスフェノールAのプロピレンオキサイド付加物を用いて合成されたものであり、前記ポリエステル樹脂の重量平均分子量(Mw)/数平均粒子径(Mn)は8以下であつ前記重量平均分子量(Mw)は6000~15000であり、前記トナー粒子の表面には、比表面積が互いに異なる2種類の疎水性シリカが付着しており、前記2種類の疎水性シリカの比表面積はそれぞれ20~50m²/gおよび170~230m²/gであり、前記比表面積の小さい疎水性シリカの付着量は、前記比表面積の大きな疎水性シリカの付着量より多いことを特徴とする画像出力装置。

【請求項6】 回転する現像ロールの外周面に層厚規制部材を押し当てながらトナーを供給することにより、前記現像ロールへ一定層厚のトナーを付着させる工程と、

現像ロールへ付着したトナーを、静電潜像が形成された感光体に転写する工程と、感光体に付着したトナーを被印刷物に転写する工程とを具備する画像形成方法であって、前記トナーは、ポリエステル樹脂を含有するトナー粒子を有する非磁性一成分トナーであり、前記ポリエステル樹脂は、ビスフェノールAのエチレンオキサイド付加物及びビスフェノールAのプロピレンオキサイド付加物を用いて合成されたものであり、前記ポリエステル樹脂の重量平均分子量(Mw)/数平均粒子径(Mn)は8以下であつ前記重量平均分子量(Mw)は6000~15000であり、前記トナー粒子の表面には、比表面積が互いに異なる2種類の疎水性シリカが付着しており、前記2種類の疎水性シリカの比表面積はそれぞれ20~50m²/gおよび170~230m²/gであり、前記比表面積の小さい疎水性シリカの付着量は、前記比表面積の大きな疎水性シリカの付着量より多いことを特徴とする画像形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

20 【発明の属する技術分野】本発明は、非磁性一成分現像方式を採用した複写機又はプリンタなどの画像出力装置に用いられる非磁性一成分トナー、それを用いた画像出力装置および画像形成方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】電子写真の乾式現像法としては、トナーおよびキャリアを含有する二成分系現像剤を用いる二成分現像方式と、キャリアを用いずにトナーのみから主構成される一成分系現像剤を用いる一成分現像方式とに大別されるが、一成分系現像方式は現像器が小型化及び低価格化でき、メンテナンスフリー化も容易という利点を有する。また、一成分現像方式は、磁性トナーを用いる方式と、非磁性トナーを用いる方式とに分けられるが、非磁性トナーを用いる方式は、カラー印刷が可能であるという利点を有する。このため最近では、非磁性一成分現像方式を用いた複写機及びプリンタが普及し、印刷速度の向上も著しい。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】ところで、この種の非磁性一成分現像方式では、現像ロールに金属または樹脂等からなるブレードを圧接させることにより、現像ロールへのトナー層の付着厚さを制御しつつ同時にトナーを帯電させる。このため、繰り返し使用するうちに現像ロールやブレードにトナーが融着しやすく、これにより現像ロール上でのトナー層厚や帯電量が不均一となって、画像にカブリや濃度ムラが発生しやすい問題を有している。この問題は特に、印刷速度を高めるために現像ロールの回転速度を高めると顕著になる。

50 【0004】前記トナー融着を防止するための改善策としては、トナー粒子に含まれる結着樹脂のガラス転移点(Tg)を高め、結着樹脂の分子量を大きくすることが

(3)

特開平11-044968

従来より行われてきた。しかし、このような方法では、必然的にトナーの定着性が悪化するばかりか、フルカラートナーの場合には定着画像に平滑性および光沢が得られず、透明フィルム（OHPフィルム）に印刷した場合の光透過性が悪化するなどの弊害が生じていた。

【0005】一方、トナー粒子の流動性および帯電能力を向上する手法として、トナー粒子に外添剤を付着させることが従来より行われている。しかし、外添剤を付着させたトナーを非磁性一成分現像方式で使用した場合、トナー粒子がブレードおよび現像ロールにより摩擦されるため、トナー粒子表面に付着していた外添剤がトナー粒子内に埋め込まれてしまい、外添剤の流動性向上効果が薄れるだけでなく、印刷後の画像が劣化しやすく、画像の耐久性が低下するという問題があった。

【0006】本発明は上記事情に鑑みてなされたものであり、定着画像の光沢性（平滑性）が高いにもかかわらず、中速印刷領域においてもブレード等への融着が生じにくく、さらに画質劣化が少ない画像を形成できる非磁性一成分トナーおよび画像出力装置を提供することを課題としている。

【0007】なお、特開平8-15890号公報には、一成分トナーの外添剤として、小粒径外添剤と、大粒径外添剤とを共にトナー表面に付着させることが提案されているが、これは残像現象の発生を防止することを課題としている点で、本発明と異なっている。また、特開平6-95429号公報、および特開平7-295293号公報には、帯電ブレードや現像ロール等へのトナー融着を防止する目的で、非磁性一成分トナーの組成を調整する提案がなされているが、本発明のトナーとは構成および効果を異にしている。

【0008】

【課題を解決するための手段】前記課題を解決するため、本発明に係る非磁性一成分トナーは、ポリエステル樹脂を含有するトナー粒子を有する非磁性一成分トナーであって、前記ポリエステル樹脂は、ビスフェノールAのエチレンオキシド付加物及びビスフェノールAのプロピレンオキシド付加物を用いて合成されたものであり、前記ポリエステル樹脂の重量平均分子量（Mw）/数平均粒子径（Mn）は8以下でかつ前記重量平均分子量（Mw）は6000～15000であり、前記トナー粒子の表面には、比表面積が互いに異なる2種類の疎水性シリカが付着しており、前記2種類の疎水性シリカの比表面積はそれぞれ20～50m²/gおよび170～230m²/gであり、前記比表面積の小さい疎水性シリカの付着量は、前記比表面積の大きな疎水性シリカの付着量より多いことを特徴としている。

【0009】また、本発明に係る画像出力装置は、感光体と、この感光体にトナーを供給するための現像ロールと、この現像ロールにトナーが接触する状態でトナーを保持するトナー保持部と、前記現像ロールに当接される

ことにより現像ロールに付着するトナー層の厚さを規定するためのトナー層規制部材とを具備する画像出力装置であって、トナーとして前述した非磁性一成分トナーを使用したことを特徴とする。

【0010】さらに、本発明に係る画像形成方法は、回転する現像ロールの外周面に層厚規制部材を押し当てながらトナーを供給することにより、前記現像ロールへ一定厚のトナーを付着させる工程と、現像ロールへ付着したトナーを、静電潜像が形成された感光体に転写する工程と、感光体に付着したトナーを被印刷物に転写する工程とを具備する画像形成方法であって、トナーとして前記非磁性一成分トナーを使用することを特徴としている。

【0011】

【発明の実施の形態】以下、本発明を具体的に説明する。本発明に係る非磁性一成分トナーは、フェライト等の磁性体粒子を有意量としては含まない単一種のトナー粒子から主構成され、これらトナー粒子は、必須成分として結着樹脂、着色剤、および帯電制御剤を含み、必要に応じて、ポリプロピレンやポリエチレン等のオフセット防止剤、流動性改善用滑剤等を含む。トナー粒子の平均粒径は、必ずしも限定はされないが、一般には5～30μmとされ、通常は溶融混練粉砕法や重合法等により製造される。

【0012】本発明の非磁性一成分トナーの第一の特徴は、前記結着樹脂としてポリエステル樹脂を主成分とする樹脂を用い、前記ポリエステル樹脂は、ビスフェノールAのエチレンオキシド付加物、及びビスフェノールAのプロピレンオキシド付加物を、ポリエステル原料中のジオール成分として用いて合成されている点にある。

【0013】同時に、前記ポリエステル樹脂は、（a）芳香族ジカルボン酸を主組成物として含むジカルボン酸成分と、（b）芳香族ジオールおよび脂肪族ジオールを含むジオール成分と、（c）3価以上の多価カルボン酸および/または3価以上の多価アルコールとから合成されたものであることが好ましい。以下、これらを個別に説明する。

【0014】（a）ジカルボン酸成分の主組成物である芳香族ジカルボン酸は、ポリエステル樹脂のガラス転移温度を上げ、トナーの耐ブロッキング性の向上に寄与するうえ、それ自体が疎水性を有するためトナーの耐湿性を向上する効果を奏する。ポリエステル樹脂原料中における芳香族ジカルボン酸の含有量は、全酸成分に対して50モル%以上が好ましく、60モル%以上であるとさらに好ましい。芳香族ジカルボン酸の含有量が50モル%未満であると、ガラス転移温度が下がりすぎ、トナーの耐ブロッキング性が悪化するとともに、モノマーが有する耐湿性向上効果も十分に発揮されなくなるという問題を生じるからである。

(4)

特開平11-044968

【0015】具体的な芳香族ジカルボン酸としては、テレフタル酸およびイソフタル酸等の芳香族ジカルボン酸、並びに、芳香族ジカルボン酸の低級アルキルエステルが例示できる。前記低級アルキルエステルとしては、ジメチルテレフタル酸、ジメチルイソフタル酸、ジエチルテレフタル酸、ジエチルイソフタル酸、ジブチルテレフタル酸、ジブチルイソフタル酸等が例示できる。

【0016】前記芳香族ジカルボン酸またはその低級アルキルエステルは、単独で使用してもよいし、2種以上を組み合わせて使用してもよい。ただし、コストが安く取り扱いが容易である点からは、テレフタル酸、イソフタル酸、あるいはこれらの低級アルキルエステルが好適である。テレフタル酸系の芳香族ジカルボン酸は、結着樹脂のガラス転移温度を向上する効果があり、イソフタル酸系のものは反応性を高める効果があるから、目的によってその濃度バランスを変えて用いることが好ましい。

【0017】必要に応じては、ジカルボン酸成分として、芳香族ジカルボン酸と他種のジカルボン酸を併用してもよい。前記他種のジカルボン酸としては、フタル酸、セバシン酸、イソデシル琥珀酸、フマル酸、アジピン酸；それらのモノメチル、モノエチル、ジメチル、ジエチルエステル等；並びに、これら列記した全ての物質の酸無水物等が例示できる。これら他種のジカルボン酸の組成および組成比は、トナーの定着性や耐ブロッキング性に大きく影響を与えるので、これらの特性を考慮して決定すべきである。ポリエステル樹脂原料中における前記他種のジカルボン酸の含有量は、全酸成分に対して30モル%以下であることが好ましい。30モル%を越えると、ガラス転移温度が下がり、耐ブロッキング性が悪化するという問題を生じるからである。

【0018】(b) ジオール成分中の芳香族ジオールは、ポリエステル樹脂のガラス転移温度を上げ、トナーの耐ブロッキング性を良好にするとともに、樹脂の反応性を制御するための成分である。この芳香族ジオールには、ベタ画像の追従性を良好にして融着発生を抑制するために、ビスフェノールAのエチレンオキサイド付加物及びビスフェノールAのプロピレンオキサイド付加物の両者が含まれていなければならない。

【0019】前記ビスフェノールAのエチレンオキサイド付加物としては、ポリオキシエチレン-(2, 0)-2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシエチレン-(2, 3)-2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシエチレン-(2, 8)-2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシエチレン-(3, 0)-2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン等が例示できる。

【0020】前記ビスフェノールAのプロピレンオキサイド付加物としては、ポリオキシプロピレン-(2,

0)-2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシプロピレン-(2, 3)-2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシプロピレン-(2, 8)-2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシプロピレン-(3, 0)-2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン等が例示できる。なお、これらの芳香族ジオールは、単独で使用されてもよいし、2種以上を組み合わせて使用されてもよい。

10 【0021】上述した芳香族ジオールの中でも、ポリオキシプロピレン(n)-2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(2, 1<n<2, 5)、ポリオキシエチレン-(n)-2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(2, 0<n<3, 0)が特に好ましい。これは、樹脂のガラス転移温度を上げ、耐ブロッキング性を良好にするとともに、樹脂の反応性を制御することが容易であるという理由による。

【0022】なお、芳香族ジオールは、高温で熱分解を起こしやすいため、高い反応性を必要とするジカルボン酸と併用する場合には、原料中の含有量が全酸成分に対して40~120モル%であることが必要で、より好ましくは45~100モル%にされる。芳香族ジオールが40モル%未満であると、ポリエステル樹脂のガラス転移温度が低下し、トナーの耐ブロッキング性が低下する。他方、芳香族ジオールが120モル%を超えると、反応性が著しく低下し、目的の重合度まで進行しなくなるからである。

【0023】一方、ジオール成分中の脂肪族ジオールは、樹脂の縮重合反応速度を向上する作用を果たす。この脂肪族ジオールとしては、エチレングリコール、ネオペンチルグリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール、ポリエチレングリコール等が例示でき、これらは単独または2種以上を組み合わせて使用できる。これらの中でも、トナーとしての定着性が良好である点から、エチレングリコール、ネオペンチルグリコール、ブタンジオールが特に好ましい。

【0024】脂肪族ジオールは、全酸成分に対して10~105モル%の範囲で使用されることが好ましく、さらに好ましくは15~100モル%の範囲にされる。脂肪族ジオールが10モル%未満では、反応性が著しく低下し、目的の重合度まで反応が進行せず、他方、105モル%を越えるとポリエステル樹脂のガラス転移温度や樹脂強度の低下を招くため、トナーの耐ブロッキング性が低下する。

【0025】(c) 3価以上の多価カルボン酸、および/または3価以上の多価アルコールは、ポリエステル樹脂の分子量、分子量分布、及び熔融粘度のバランスを良好とし、トナー画像の歪みが発生することを抑制するとともに、ポリエステル樹脂の樹脂強度を高くしてトナーの画像安定性を向上させる作用を果たす。

50

(5)

特開平11-044968

【0026】3価以上の多価カルボン酸としては、トリメリット酸、ピロメリット酸、1, 2, 4-シクロヘキサントリカルボン酸、2, 5, 7-ナフタレントリカルボン酸、1, 2, 4-ナフタレントリカルボン酸、1, 2, 5-ヘキサントリカルボン酸、1, 2, 7, 8-オクタンテトラカルボン酸およびこれらの酸無水物等が例示できる。

【0027】3価以上の多価アルコールとしては、ソルビトール、1, 2, 3, 6-ヘキサントラオール、1, 4-ソルビタン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、トリペンタエリスリトール、1, 2, 4-ブタントリオール、1, 2, 5-ペンタトリオール、グリセロール、2-メチルプロパントリオール、2-メチル-1, 2, 4-ブタントリオール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、1, 3, 5-トリヒドロキシメチルベンゼン等が例示できる。

【0028】これらの多価カルボン酸あるいは多価アルコールは、単独または2種以上を組み合わせ使用することができる。上述した中でも、トリメリット酸およびその酸無水物、ペンタエリスリトール、トリメチロールプロパンを用いると、樹脂の分子量、分子量分布及び溶解粘度のバランスが良好になり、樹脂強度が高まるため、特に好ましい。

【0029】前記多価カルボン酸および/または多価アルコールは、全酸成分に対してその総量が1~30モル%となる範囲で使用され、好ましくは2~28モル%の範囲とされる。前記多価カルボン酸および多価アルコールの総量が1モル%未満であると、ポリエステル樹脂の樹脂強度が低下し、トナーの画像安定性が損なわれる一方、30モル%を超えるとポリエステル樹脂の溶解粘度が高くなり、トナーの定着性や発色性が低下するからである。

【0030】ポリエステル樹脂の原料として、さらにモノカルボン酸を使用してもよい。モノカルボン酸を使用すると、架橋成分を比較的多量に含むポリエステル樹脂でのゲル化点近傍での反応を抑制し、ポリエステル樹脂の溶解粘度、軟化温度、分子量等の物性を、所望の範囲に容易にコントロールすることができる。具体的なモノカルボン酸としては、安息香酸、ナフタレカルボン酸、クロロ安息香酸、プロモ安息香酸、パラヒドロキシ安息香酸、メチル安息香酸、p-tert-ブチル安息香酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、オクタン酸、デカン酸、ドデカン酸等が例示できる。

【0031】前記モノカルボン酸は、全酸成分に対して20モル%以下の範囲で使用することが好ましく、さらに好ましくは18モル%以下の範囲にされる。モノカルボン酸が20モル%を超えると、樹脂の反応性が低下し、目的の重合度まで反応が進行しなくなる傾向が生じるからである。

【0032】本発明の他の特徴は、ポリエステル樹脂の

重量平均分子量(Mw)/数平均粒子径(Mn)が8以下であることにある。Mw/Mn値が8を超えると、光沢がでにくく、光透過性が悪くて本発明のトナーをフルカラートナーとして用いた場合に発色性が悪くなりやすいからである。より好ましいMw/Mn値は2~8である。

【0033】本発明のさらに他の特徴は、ポリエステル樹脂の重量平均分子量(Mw)が6000~15000である点にある。ポリエステル樹脂のMwが6000未満であると、トナー層厚規制部材(ブレード)にトナーが融着しやすく、プリント画像に筋状の画像の乱れが発生しやすく、他方、15000を超えると、光沢がでにくく、光透過性が悪くて本発明のトナーをフルカラートナーとして用いた場合に発色性が悪くなりやすいからである。より好ましいポリエステル樹脂の重量平均分子量(Mw)は8000~12000である。

【0034】さらに、ポリエステル樹脂の酸価は、8~20mg KOH/gの範囲であることが好ましい。8mg KOH/g未満又は20mg KOH/gを超えると、トナーに所望の摩擦帯電量を発生させるべく、多数枚プリントするうちに摩擦帯電量が不安定になり画像濃度の低下等の問題が生じる場合があるからである。より好ましいポリエステル樹脂の酸価は10~15mg KOH/gである。

【0035】本発明において特に好ましいポリエステル樹脂は、ジカルボン酸成分としてテレフタル酸を用い、ジオール成分としてエチレングリコール、ビスフェノールAのエチレンオキシサイド付加物、並びにビスフェノールAのプロピレンオキシサイド付加物を用いて合成された樹脂である。このような構成からなるポリエステル樹脂は、トナー層厚規制部材(ブレード)にいったトナーが融着しにくく、耐久性がさらに向上し、多数枚のプリントが容易であることが本発明者らの実験により判明している。

【0036】本発明の非磁性一成分トナーのさらに他の特徴は、トナー粒子の表面に、比表面積が大小異なる二種類の疎水性シリカ(粒子)が付着している点にある。疎水性シリカ粒子とはその表面に何らかの撥水処理が施されたシリカ粒子を意味し、撥水処理としては、シラン系カップリング剤、シリコンオイル、その他の高分子化合物等をシリカ粒子に塗布または付着させることによる表面処理が例示できる。比表面積が小さい疎水性シリカは、トナー層厚規制部材(例えばブレード)にトナーが融着するのを防ぐ効果を奏し、比表面積が大きい疎水性シリカは、トナーの流動性を高める効果を奏する。

【0037】比表面積が小さい方の疎水性シリカの比表面積は20~50m²/gとされ、より好ましくは20~30m²/gであり、比表面積が大きい方の疎水性シリカの比表面積は170~230m²/gとされ、より好ましくは200~220m²/gである。比表面積が

50

(6)

特開平11-044968

小さい方の疎水性シリカの比表面積が $20 \sim 50 \text{ m}^2/\text{g}$ である場合にも、比表面積が大きい方の疎水性シリカの比表面積が $170 \text{ m}^2/\text{g}$ 未満であると、トナーに流動性向上を付与する効果が不足するため、ベタ画像を多数プリントした場合、ベタ画像にムラが生じる。一方、 $230 \text{ m}^2/\text{g}$ を越えた場合は、トナー粒子の表面に比表面積が大きい方の疎水性シリカが埋没してしまいトナーに流動性向上を付与する効果が低下する。

【0038】比表面積が大きい方の疎水性シリカの比表面積が $170 \sim 230 \text{ m}^2/\text{g}$ であっても、比表面積が小さい方の疎水性シリカの比表面積が $20 \text{ m}^2/\text{g}$ 未満ではトナー層厚規制部材にトナーが融着しやすく、プリント画像にスジ状の画像のみだれが発生する。一方、比表面積が小さい方の疎水性シリカの比表面積が $50 \text{ m}^2/\text{g}$ を越えた場合は、比表面積が小さい方の疎水性シリカによってトナー粒子表面を保護する効果が乏しくなり、トナー粒子表面に疎水性シリカが埋没してしまい、トナー層厚規制部材にトナーが融着し耐久性がなくなる。

【0039】トナー粒子表面に対する2種類の疎水性シリカの付着量は、比表面積の小さい疎水性シリカが大きな疎水性シリカよりも多く付着していなければならない。比表面積の大きな疎水性シリカが比表面積の小さい疎水性シリカよりも多い場合には、比表面積の小さい疎水性シリカによるトナー融着防止効果が阻害され、少ないプリント枚数でトナーがトナー層厚規制部材に融着し耐久性に乏しくなるという問題を生じる。さらに好ましくは、トナー粒子100重量部に対して比表面積の小さい疎水性シリカの付着量は1～3重量部、比表面積が大きな疎水性シリカの付着量は0.5～1.5重量部とされる。

【0040】なお、本明細書でいう疎水性シリカの比表面積は、BET法で測定された比表面積を意味し、その値は市販の高精度自動ガス吸着装置（日本ベル社製商品名「BELSORP28」）等により測定することができる。この種の測定器は、吸着ガスとして不活性ガス、特に窒素ガスを用いて、疎水性シリカ粒子の表面に単分子層を形成するのに必要なガス吸着量 $V_m (\text{cc/g})$ を測定し、次式によりBET比表面積 $S (\text{m}^2/\text{g})$ を求める。

$$S = 4.35 \cdot V_m (\text{m}^2/\text{g})$$

【0041】トナー粒子への付着前の状態において、比表面積が小さい疎水性シリカの嵩密度は $150 \sim 220 \text{ g/l}$ 、比表面積が大きい疎水性シリカの嵩密度は $60 \sim 100 \text{ g/l}$ であることが好ましい。比表面積が $20 \sim 50 \text{ m}^2/\text{g}$ の疎水性シリカの嵩密度が $150 \sim 220 \text{ g/l}$ であると疎水性シリカの粒度分布が広くブロードであってトナー層厚規制部材にトナーが融着することを防止する効果が増大する。また、比表面積が $170 \sim 230 \text{ m}^2/\text{g}$ の疎水性シリカの嵩密度が $60 \sim 1$

00 g/l であると、疎水性シリカの粒度分布が狭くてシャープでありトナー粒子に対する流動性付与効果が増大する。疎水性シリカの嵩密度は、JIS K-5101に基づいて測定した値である。

【0042】シリカ粒子の撥水処理に用いるシラン系カップリング剤としては、ジメチルジクロロシラン、トリメチルクロロシラン、メチルトリクロロシラン、アシルフェニルジクロロシラン、ベンジルジメチルクロロシラン、ブロムメチルジメチルクロロシラン、P-クロロフェニルトリクロロシラン、3-クロロプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、ジビニルクロロシラン、ヘキサメチレンジシラザン等が挙げられる。

【0043】比表面積が小さい疎水性シリカ的具体例としては、日本アエロジル社製の商品名「RX50」が例示でき、比表面積が大きい疎水性シリカ的具体例としてはヘキストインダストリー社製の商品名「H3004」が例示できる。

【0044】疎水性シリカをトナー粒子に付着させる方法としては、タービン型攪拌機、ヘンシェルミキサー、スーパーミキサー等の一般的な攪拌機を用いる方法、あるいは表面改質機と呼ばれる装置（奈良機械製作所社製の「ナラ・ハイブリダイゼーション・システム」、ホソカワミクロン社製の「オングミル」等）を用いる方法がある。また、トナー粒子表面上の疎水性シリカは、トナー粒子に対してまぶしと呼ばれる弱い付着状態で付着されていてもよいし、疎水性シリカがトナー粒子の表面にその一部が埋め込まれた状態で固定されていてもよい。

【0045】本発明のトナー粒子に含まれる結着樹脂には、主成分である前記ポリエステル樹脂以外に、必要に応じて副成分として、スチレン、 α -メチルスチレン、クロルスチレン等のスチレン類；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸オクチル、アクリル酸アルキルエステル等のアクリル酸エステル類；メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸オクチル、メタクリル酸ステアeryl、メタクリル酸グリシジル、メタクリル酸アルキルエステル等のメタクリル酸エステル類；アクリロニトリル、マレイン酸、マレイン酸エステル、メタクリル酸メチル、アクリル酸メチル、塩化ビニル、酢酸ビニル、安息香酸ビニル、ビニルメチルケトン、ビニルヘキシルケトン、ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルイソブチルエーテル等のビニル単量体等を単独重合したもの又は共重合したスチレン系樹脂、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂等が混合されていてもよい。

【0046】トナー粒子に含まれる着色剤としては、カーボンブラック、アニリンブルー、カルコオイルブルー、クロムイエロー、ウルトラマリンブルー、デュボン

(7)

特開平11-044968

オイルレッド、キノリンイエロー、メチレンブルー、クロライド、フタロシアニンブルー、マラカイトグリーン、オキサレート、ランプブラック、ローズベンガルおよびこれらの2種以上の混合物などが例示できるが、これらに限定はされない。前記着色剤は、十分な濃度の可視像を形成するために必要十分な割合で含有されることが必要であり、一般には、結着樹脂100重量部に対して1~20重量部程度の割合であることが好ましい。

【0047】さらに、トナー粒子に含まれる帯電制御剤としては、含金アゾ染料、サリチル酸化合物、ニグロシン染料、第4級アンモニウム塩等が例示できる。帯電制御剤のトナー中における含有量は限定されないが、一般には、1~5重量%程度であることが好ましい。

【0048】次に、本発明に係る画像出力装置の一実施形態を説明する。図1は、本発明に係る接触型非磁性一成分現像方式の画像出力装置（現像装置）の概略図であり、この装置は、前述した非磁性一成分トナーを使用している。

【0049】図中符号1は、図示しない駆動機構により回転される円筒状の感光体ドラムであり、その表面は、セレンや有機光半導体（OPC）等の光伝導物質により形成されている。図示していないが、感光体ドラム1に隣接して周知の潜像形成機構が設けられ、電子写真法により、感光体ドラム1の表面に静電潜像が形成されるようになっている。また、感光体ドラム1に隣接して、感光体ドラム1へトナーを供給するための現像ロール5が配置され、図示しない駆動機構により回転されるようになっている。なお、図1ではドラム状の感光体1を使用しているが、本発明ではベルト状の感光体を使用することも可能である。

【0050】現像ロール5は、内部の弾性ロールと、この弾性ロールの外周面に形成されたトナー担持層とからなる2層構造をなし、前記トナー担持層は、感光体ドラム1の表面に対し、好ましくは1~5mmのニップ幅を以て接触している。トナー担持層はバイアス電圧が印加できるように導電性材料で形成されているか、もしくは導電性層を有することが好ましい。

【0051】前記トナー担持層は、適度の弾性を備えた薄い樹脂層であり、例えば、含フッ素樹脂、シリコン系樹脂、ポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂など、膜形成性を有する樹脂から形成されている。トナー担持層の厚さは、一般には10~200 μ mが好ましい。一方、前記弾性ロールを構成する弾性材料としては、シリコンゴム等の各種ゴム、スポンジゴム、ウレタンフォーム等が使用され、これらには導電性粉末が含有されていてもよい。弾性ロールの表面には、導電性塗料が塗布されていてもよい。

【0052】現像ロール5は箱状のホッパー2の開口部に取り付けられ、ホッパー2内には前述した本発明の非磁性一成分トナー3が収容され、このトナー3が現像ロ

ール5の外周面に接触している。ホッパー2内にはまた、トナー3を攪拌しつつ現像ロール5側へ送るための4枚のアジテータ（攪拌羽根）7と、トナー3を現像ロール5へ供給するためのトナー補給ローラ6とがそれぞれ設けられている。

【0053】ホッパー2の端部には、ドクターブレード4aが固定部材4bを介して固定され、このドクターブレード4aの先端は現像ロール5の外周面に一定圧力で押しつけられている。これにより、現像ロール5が図示しない駆動機構により回転されると、非磁性一成分トナー3はドクターブレード4aによって摩擦され帯電するとともに、トナー3はドクターブレード4aと現像ロール5とのわずかな隙間を通して、現像ロール5の表面上に一定の層厚になるように塗布される。なお、本発明では、トナー層厚規制部材4aとして、ドクターブレードの代わりにロール等を使用してもよいし、他の形式のブレードを使用することも可能である。また、本発明は前記摩擦帯電方法に限定されず、トナー層厚規制部材4aを直流または交流電源に接続し、現像ロール5のトナー担持層とトナー層厚規制部材4aとの間に電界が発生するようにしてもよい。

【0054】現像ロール5に塗布された非磁性一成分トナー3は、現像ロール5の回転に伴い、予め静電潜像が形成された感光体ドラム1と接触し、静電潜像の顕像化が行われる。さらに、感光体ドラム1の外周に付着したトナー3は、感光体ドラム1の回転に伴い紙やOHPシート等の被印刷体に転写され、さらに焼き付け機構等により必要なトナー定着処理が施される。

【0055】一方、図2は本発明に係る画像出力装置の変形例を示している。この装置はホッパー2の容量が小さいタイプのもので、ホッパー2内にはアジテータ7が1基のみ設けられている。また、トナー補給ローラの代わりにブレード6bが設けられている。他の構成は図1の装置と同様である。

【0056】以上の構成からなる非磁性一成分トナー、画像出力装置、および画像形成方法によれば、トナーの定着性が優れるため、定着後の画像の光沢性（平滑性）が高い。このように光沢性に優れながら、比較的印刷速度の速い中速印刷速度領域においても、ブレード4a等への融着が生じにくい。さらに、トナー粒子に付着している外添剤としての疎水性シリカが、トナー粒子に埋め込まれることが少ないので、定着後の画質劣化が少ないという効果を奏する。

【0057】

【実施例】本発明の効果を実証するため、以下の実施例1~5、および比較例1~8の非磁性一成分トナーをそれぞれ製造し、性能を比較した。

【0058】【実施例1】下記の原料（A）~（C）をスーパーミキサーで混合し、エクストルーダーで溶融混練し、ジェットミル粉砕機で微粉砕し、さらに風力分級

(8)

特開平11-044968

機で分級を行い、体積平均粒子径が7.2 μm のトナー粒子を得た。 【0059】

(A) ポリエステル樹脂: 83重量%

ポリエステル樹脂の原料組成:

- ・テレフタル酸 (全酸成分に対して68.4モル%)
- ・イソフタル酸 (全酸成分に対して30.5モル%)
- ・ポリオキシエチレン (2, 0)
 - 2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) プロパン (全酸成分に対して56.0モル%)
- ・ポリオキシプロピレン (2, 3)
 - 2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) プロパン (全酸成分に対して34.0モル%)
- ・エチレングリコール (全酸成分に対して34.0モル%)
- ・トリメリット酸 (全酸成分に対して1.1モル%)

ポリエステル樹脂物性: $M_w/M_n=2.5$

$M_w=8500$

酸価=8.5

【0060】 (B) 顔料分散樹脂: 15重量%

樹脂成分: 上記ポリエステル樹脂

顔料成分: ヘキストインダストリー社製 Toner M 20 agenta 6B

顔料成分の含有率: 30重量%

(C) 帯電制御剤 (サリチル酸化合物): 2重量%

【0061】 次に、トナー粒子100重量部に対し、

- ・疎水性シリカA (日本アエロジル社製商品名「RX50」、比表面積20 m^2/g 、嵩密度220 g/l): 1.5重量部
- ・疎水性シリカB (ヘキストインダストリー社製商品名「H3004」、比表面積230 m^2/g 、嵩密度60 g/l): 0.5重量部

を添加し、ヘンシェルミキサーを使用して2分間攪拌混合し、トナー粒子表面に疎水性シリカ粒子を付着させ、本発明に係る負帯電性の非磁性一成分トナーを得た。

【0062】 【実施例2】 実施例1の組成のうち、疎水

(A-1) ポリエステル樹脂

- ・テレフタル酸 (全酸成分に対して97.0モル%)
- ・ポリオキシエチレン (2, 0)
 - 2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) プロパン (全酸成分に対して10.5モル%)
- ・ポリオキシプロピレン (2, 3)
 - 2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) プロパン (全酸成分に対して56.5モル%)
- ・エチレングリコール (全酸成分に対して33.0モル%)
- ・トリメリット酸 (全酸成分に対して3.0モル%)

ポリエステル樹脂物性: $M_w/M_n=3.0$

$M_w=11000$

酸価=10.5

【0065】 【実施例5】 実施例4の組成のうち、疎水性シリカAの量を3.0重量部に変更し、疎水性シリカBの量を1.0重量部に変更した点以外は、実施例4と

性シリカAの量を3.0重量部に変更し、疎水性シリカBの量を1.0重量部に変更した点以外は、実施例1と同様の組成及び条件で、本発明に係る負帯電性の非磁性一成分トナーを得た。

【0063】 【実施例3】 実施例1の組成のうち、疎水性シリカAの代わりに疎水性シリカC (比表面積50 m^2/g 、嵩密度150 g/l): 1.5重量部を使用し、疎水性シリカBの代わりに疎水性シリカD (比表面積170 m^2/g 、嵩密度100 g/l): 0.5重量部を使用した点以外は、実施例1と同様の組成及び条件で、本発明に係る負帯電性の非磁性一成分トナーを得た。

30 【0064】 【実施例4】 実施例1の組成のうち、ポリエステル樹脂を下記の組成からなるものに代えた点以外は、実施例1と同様の組成及び条件で、本発明に係る負帯電性の非磁性一成分トナーを得た。

同様の組成及び条件で、本発明に係る負帯電性の非磁性一成分トナーを得た。

50 【0066】 【比較例1】 実施例1の組成のうち、疎水

(9)

特開平11-044968

性シリカAの量を0.5重量部に変更した点以外は、実施例1と同様の組成及び条件で、本発明の範囲から外れた負帯電性の非磁性一成分トナーを得た。

【0067】【比較例2】実施例1の組成のうち、疎水性シリカAの代わりに疎水性シリカC（比表面積 $80\text{m}^2/\text{g}$ 、嵩密度 140g/l ）：1.5重量部を使用し、疎水性シリカBの代わりに疎水性シリカE（比表面積 $140\text{m}^2/\text{g}$ 、嵩密度 110g/l ）：0.5重量

部を使用した点以外は、実施例1と同様の組成及び条件で、本発明の範囲から外れた負帯電性の非磁性一成分トナーを得た。

【0068】【比較例3】実施例1の組成のうち、ポリエステル樹脂を下記のものに代えた点以外は、実施例1と同様の組成及び条件で、本発明の範囲から外れた負帯電性の非磁性一成分トナーを得た。

(A-2) ポリエステル樹脂

- ・テレフタル酸（全酸成分に対して68.4モル％）
- ・イソフタル酸（全酸成分に対して30.5モル％）
- ・ポリオキシプロピレンー（2, 3）
-2, 2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）プロパン
（全酸成分に対して50.2モル％）
- ・エチレングリコール（全酸成分に対して49.8モル％）
- ・トリメリット酸（全酸成分に対して1.1モル％）

ポリエステル樹脂物性： $M_w/M_n=3.1$

$M_w=12000$

酸価=3.2

【0069】【比較例4】実施例1の組成のうち、ポリエステル樹脂を下記のものに代えた点以外は、実施例1と同様の組成及び条件で、本発明の範囲から外れた負帯電性の非磁性一成分トナーを得た。

(A-3) ポリエステル樹脂

- ・テレフタル酸（全酸成分に対して53.3モル％）
- ・イソフタル酸（全酸成分に対して21.6モル％）
- ・ポリオキシエチレンー（2, 0）
-2, 2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）プロパン
（全酸成分に対して20.2モル％）
- ・ポリオキシプロピレンー（2, 3）
-2, 2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）プロパン
（全酸成分に対して99.8モル％）
- ・エチレングリコール（全酸成分に対して17.2モル％）
- ・トリメリット酸（全酸成分に対して25.1モル％）

ポリエステル樹脂物性： $M_w/M_n=10$

$M_w=35000$

酸価=14

【0070】【比較例5】実施例1の組成のうち、ポリエステル樹脂を下記のものに代えた点以外は、実施例1と同様の組成及び条件で、本発明の範囲から外れた負帯電性の非磁性一成分トナーを得た。

(A-4) ポリエステル樹脂

- ・テレフタル酸（全酸成分に対して67.8モル％）
- ・イソフタル酸（全酸成分に対して30.7モル％）
- ・ポリオキシプロピレンー（2, 3）
-2, 2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）プロパン
（全酸成分に対して47.5モル％）
- ・エチレングリコール（全酸成分に対して50.5モル％）
- ・トリメリット酸（全酸成分に対して1.5モル％）

ポリエステル樹脂物性： $M_w/M_n=3.1$

$M_w=9500$

酸価=8

【0071】【比較例6】比較例4の組成のうち、疎水性シリカAの量を3.0重量部に変更し、疎水性シリカBの量を1.0重量部に変更した点以外は、比較例4と同様の組成及び条件で、本発明の範囲から外れた負帯電

(10)

特開平11-044958

性の非磁性一成分トナーを得た。

【0072】【比較例7】実施例1の組成のうち、ポリエステル樹脂を下記のものに代えた点以外は実施例1と

同様の組成及び条件で、本発明の範囲から外れた負帯電性の非磁性一成分トナーを得た。

(A-5) ポリエステル樹脂

- ・テレフタル酸（全酸成分に対して53.3モル％）
- ・イソフタル酸（全酸成分に対して21.6モル％）
- ・ポリオキシエチレン（2,0）
 - 2,2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）プロパン（全酸成分に対して20.2モル％）
- ・ポリオキシプロピレン（2,3）
 - 2,2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）プロパン（全酸成分に対して99.8モル％）
- ・エチレングリコール（全酸成分に対して17.2モル％）
- ・トリメリット酸（全酸成分に対して25.1モル％）

ポリエステル樹脂物性：Mw/Mn=12

Mw=15000

酸価=16

【0073】【比較例8】実施例1の組成のうち、ポリエステル樹脂を下記のものに代えた点以外は実施例1と

同様の組成及び条件で、本発明の範囲から外れた負帯電性の非磁性一成分トナーを得た。

(A-6) ポリエステル樹脂

- ・テレフタル酸（全酸成分に対して68.4モル％）
- ・イソフタル酸（全酸成分に対して30.5モル％）
- ・ポリオキシエチレン（2,0）
 - 2,2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）プロパン（全酸成分に対して56.0モル％）
- ・ポリオキシプロピレン（2,3）
 - 2,2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）プロパン（全酸成分に対して34.0モル％）
- ・エチレングリコール（全酸成分に対して34.0モル％）
- ・トリメリット酸（全酸成分に対して1.1モル％）

ポリエステル樹脂物性：Mw/Mn=2.1

Mw=5000

酸価=12

【0074】次に、得られた各非磁性一成分トナーを、図1の構成を有するソニーテクノロジクス社製のプリンター「Phaser 540」のホッパー2に入れた後、透明なOHPフィルム（Xerox社製）にベタ画像を印字し、光透過性について評価した。評価は、ベタ画像が定着されたOHPフィルムを光学顕微鏡で200倍に拡大して目視し、次の基準により行った。

○：トナー粒子の形状が確認されない。

△：トナー粒子の形状が部分的に確認される。

×：ベタ画像全体にトナー粒子の形状がはっきり確認される。

なお、「ベタ画像」とは全面現像（印字）を意味する。

【0075】次に、各非磁性一成分トナーおよび前記プリンターを用いて、ベタ画像を連続的に3000枚の白紙に印刷し、3000枚目に印字されたベタ画像の画像濃度を、マクベス反射濃度計「RD-914」で測定し、ベタ画像の追従性を次の基準で評価した。

○・・・ベタ画像にムラが全くない。

×・・・ベタ画像にムラが発生し、画像濃度が低下した部分がある。

【0076】次に、前記プリンターの現像器に各非磁性一成分トナーを入れ、35℃、85%RHの環境下にて、スリーブ回転数300rpmの条件で空攪拌を行い、スリーブ面に非磁性一成分トナーが帯電ブレードに融着することにより発生する縦スジが現れるまでの時間を計測した。なお、融着発生時間が10時間未満であるとプリンターに用いるトナーカートリッジ中のトナーを使いいきらないうちに帯電ブレードにトナー融着が発生し、そのトナーカートリッジを廃棄処分しなければならなくなる。したがって、融着発生時間は10時間以上であることが実用上必要である。各試験における結果を表1に示す。

【0077】

50 【表1】

(11)

特開平11-044968

	OHPフィルムの 光透過性	画像濃度	ベタ画像 の追従性	通着発生 時間(時間)
実施例 1	○	1.61	○	13
実施例 2	○	1.60	○	15
実施例 3	○	1.61	○	11
実施例 4	○	1.62	○	17
実施例 5	○	1.59	○	20
比較例 1	○	1.42	×	4
比較例 2	○	1.44	×	3
比較例 3	○	1.38	×	4
比較例 4	×	1.30	○	25
比較例 5	○	1.59	×	1
比較例 6	×	1.60	○	30
比較例 7	×	1.45	○	3
比較例 8	○	1.55	○	0.5

【0078】

【発明の効果】以上説明したように、本発明に係る非磁性一成分トナー、画像出力装置、および画像形成方法によれば、定着画像の光透過性、光沢性及び平滑性が優れているにもかかわらず、長期に亘って帯電ブレードにトナーが融着しにくく、しかも安定した画質の画像を多数枚得ることが可能である。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明に係る画像出力装置の一実施形態を示す断面図である。

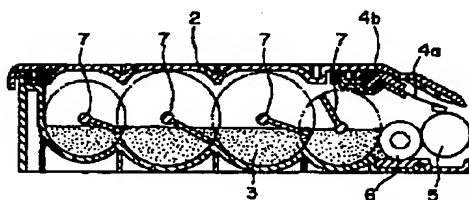
【図2】 画像出力装置の他の実施形態を示す概略図で

ある。

【符号の説明】

- 1 感光体ドラム
- 2 ホッパー
- 3 非磁性一成分トナー
- 4a ドクターブレード(トナー層厚規制部材)
- 4b 固定部材
- 5 現像ロール
- 6 トナー補給ローラ
- 6B ブレード
- 7 アジテータ

【図1】



【図2】

